

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 127 729 (44) 12.10.77 2 (51) C 08 F 110/10
(21) WP C 08 F / 195 736 (22) 12.11.76

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DL
- (72) Hahn, Mathias, Dipl.-Chem.; Jaeger, Werner, Dr. Dipl.-Chem.;
Wandrey, Christine, Dipl.-Chem.; Ballschuh, Detlef, Dr.
Dipl.-Chem., DL
- (73) siehe (72)
- (74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie,
Patentbüro, 153 Teltow, Kantstraße 55
-
- (54) Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen
Polyammoniumverbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen, die u.a. für den Einsatz als Konduktivharz für die Beschichtung elektrisch leitfähiger Papiere, als Textilveredlungsmittel und als Flockungsmittel Anwendung finden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, wasserlöslicher Polymerer und Copolymerer der diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen zu entwickeln, das gegenüber bereits bekannten technischen Lösungen unter dem Einfluß der äußeren Atmosphäre arbeitet. Durch das Verfahren erhält man Produkte, die in den Eigenschaften mit unter inerter Atmosphäre hergestellten Polymerlösungen vergleichbar sind. Erfindungsgemäß wird die wäßrige Lösung, die Monomeren und ein Chelatisierungsmittel vorgelegt und der Initiator kontinuierlich zudosiert, wobei die Temperatur und/oder die Initiatorkonzentration und/oder Konzentration des Chelatisierungsmittels gegenüber einer vergleichbaren Variante unter inerter Atmosphäre etwas erhöht wird.

127 729 -1-

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochmolekularer, wasserlöslicher Polymerer aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen und hochmolekularer, verzweigter und/oder anteilig vernetzter, wasserlöslicher Copolymerer aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren mit vernetzend wirkenden Cokomponenten und hochmolekularen, linearen, wasserlöslichen Copolymeren aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniummonomeren mit monofunktionellen Comonomeren. Vertreter dieser Verbindungsklassen beanspruchen Interesse als Flockungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen usw.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß die Anwendungseigenschaften wasserlöslicher synthetischer Polymerer und Copolymerer

aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren bei Einsatz als Flockungsmittel, Koagulierungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Reibungsverminderungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen und dergleichen mit zunehmendem Molekulargewicht besser werden, wobei das resultierende Molekulargewicht der Polymeren und Copolymeren, die durch radikalische Polymerisation in wässriger Lösung hergestellt werden, vom Reinheitsgrad der eingesetzten Monomeren, von der Wahl des Initiatorsystems, von der Konzentration an Monomeren und Initiator, von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Initiators u. a. m. abhängig ist. Bekannt ist auch, daß diese diäthylenungesättigten Ammoniumverbindungen durch radikalische Initiierung mit entsprechenden Initiatoren wie z. B. Ammoniumperoxidisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxidverbindungen, Diazoverbindungen oder Redoxsystemen zu wasserlöslichen linearen Polyammoniumsalzen homopolymerisiert und mit monofunktionellen oder vernetzenden Comonomeren copolymerisiert werden können. Dabei werden die Polymerisationen mit sauerstofffreien Monomerlösungen unter einer Inertgasatmosphäre ausgeführt, da Sauerstoff prinzipiell mit Radikalen reagiert und so die Polymerisation inhibieren kann. So werden nach Angaben der US-PS 3 472 740 wasserlösliche Homopolymere des Dimethyldiallylammoniumchlorids durch ein Verfahren erhalten, bei dem der Polymerisationsprozeß durch thermischen Zerfall von Ammoniumperoxidisulfat unter einer Stickstoffatmosphäre ausgelöst wird. In der US-PS 3 639 208 wird offenbart, daß man lineare, wasserlösliche Copolymerisate des Dimethyldiallylammoniumchlorid (im folgenden als DMDAAC bezeichnet) mit Acrylamid durch radikalische Polymerisation bei 50 °C erhalten kann, wenn man die Monomerlösung durch Stickstoffspülung vom gelösten Sauerstoff befreit und die Reaktion unter Inertgas ablaufen läßt, wobei die Polymerisation durch das Redoxsystem Ammoniumpersulfat-Natriummetabisulfit initiiert wird. Sehr hoch-

molekulare vernetzte Copolymere von diäthylenungesättigten Dialkylammoniumhalogeniden werden nach Angaben der US-PS 3 544 318 und der FR-PS 1 494 438 mit bestimmten Vernetzerkomponenten wie Methylenbisacrylamid, Tetraallyl-ammoniumchlorid und Triallylaminhydrochlorid nach einer bevorzugten Ausführungsform der US-PS 3 472 740 erhalten. Auch hier erfolgt die radikalische Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff. Nachteilig für die genannten Verfahren ist, daß zur Erzielung hoher Molekulargewichte der entstehenden Polymeren bzw. Copolymeren die Notwendigkeit des Arbeitens unter inerter Atmosphäre und die völlige Befreiung der Monomerlösung von Sauerstoff besteht. Verwendet man nun die bisher bekannten und vorstehend genannten Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Ammoniummonomeren und wasserlöslichen, höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen, so weisen diese Polymeren nicht die verarbeitungstechnischen Eigenschaften auf, die eine komplikationslose Beschichtung mit der Papierstreichmasse sowie Weiterverarbeitung der beschichteten Papiere gestatten. So sind im Herstellungsverfahren der elektrisch leitfähigen Papiere bei der Beschichtung mit der Papierstreichmasse hohe Auftragsgewichte notwendig, bedingt durch die Fließeigenschaften der Beschichtungsmasse. Weiterhin weisen die so erhaltenen elektrisch leitfähigen Papiere eine nachteilige Klebrigkeit auf, was zu Verklebungen von Papierrollen, Ablagerungen und Papierrissen bei der Weiterverarbeitung führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein rationelleres Verfahren zur Homopolymerisation diäthylenungesättigter Ammoniumverbindungen, z. B. DMDAAC, und zur Copolymerisation dieser Ammoniumsalze mit höherfunktionellen vernetzenden Comonomeren oder monofunktionellen Comonomeren in wäßrigen Lösun-

gen zu entwickeln, das Homo- oder Copolymerisate mit relativ hohem Molekulargewicht liefert, die dann als Flockungsmittel, Antistatika, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen, Schlammkonditionierungsmittel, Textilveredlungsmittel, Koagulierungsmittel, Reibungsverminderungsmittel usw. einsetzbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

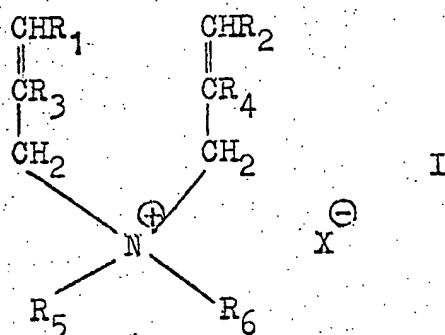
Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Homopolymerisation von diäthylenungesättigten Ammoniumverbindungen und zur Copolymerisation dieser Verbindungen mit monofunktionellen oder aber multifunktionellen, vernetzenden neuen Comonomeren zu entwickeln, das eine Vereinfachung gegenüber bekannten Lösungen darstellt, wobei sich die entstehenden Polymerisate in ihren Eigenschaften wenig oder nicht von vergleichbaren Polymerisaten, die nach bisher bekannten Verfahren hergestellt wurden, unterscheiden sollen.

Merkmale der Erfindung

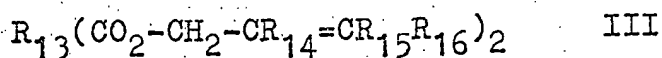
Es wurde überraschenderweise gefunden, daß wasserlösliche, hochmolekulare Homopolymerisate, lineare Copolymerisate sowie verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumsalzen, vorzugsweise DMDAAC, die für die vorstehend genannten Einsatzgebiete in sehr guter Weise geeignet sind, auch dann entstehen, wenn man unter dem Einfluß der äußeren Atmosphäre arbeitet, sofern man die Initiatorkonzentration und/oder die Konzentration des Chelatisierungsmittels erhöht und/oder eine erhöhte Temperatur einstellt sowie bei der Herstellung der verzweigten und/oder anteilig vernetzten Copolymeren gegebenenfalls die Vernetzerkonzentration erhöht.

im Vergleich zu bevorzugten Ausführungsformen der bereits bekannten Verfahren, bei denen die Polymerisation in Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt. Die Eigenschaften der nach unserem Verfahren unter Einfluß der äußeren Atmosphäre hergestellten Polymerisate und Copolymerisate unterscheiden sich nicht von denen der nach bekannten Verfahren unter Ausschluß von Sauerstoff hergestellten Homo- und Copolymerisate. Als diäthylenungesättigte Dialkylammoniumverbindungen werden hauptsächlich Verbindungen der allgemeinen Formel I



eingesetzt, in der $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ jeweils Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R_5, R_6 jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest oder einen Phenylrest und X^- ein Halogenid, Nitrat, Hydroxid, Hydrogensulfat oder Dihydrogenphosphat bedeuten.

Als höherfunktionelle, vernetzende Comonomere werden Verbindungen der allgemeinen Formel III



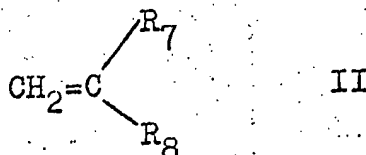
verwendet, in der R_{13} ein divalentes Radikal $-(\text{CH}_2)_x-$ oder ein divalentes Radikal $-(\text{CH}=\text{CH})_y-$ oder ein divalentes Radikal $-(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_z\text{-O-}$ oder einen divalenten Arylenrest oder einen divalenten Cycloalkylenrest und x, y, z ganze Zahlen mit x 0 bis 20, z 0 bis 5 und y 1 bis 4 bedeuten. $\text{R}_{14}, \text{R}_{15}$ und R_{16} bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylenreste mit

5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Arylenreste mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen wie Maleinsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Äthylenglykolbisallylcarbonat.

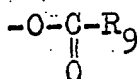
Bei der radikalischen Copolymerisation der vorstehend genannten diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen I mit 0,5 bis 5 Mol% mehrfach äthylenungesättigten, vernetzen- den Comonomeren III wie z. B. Fumarsäurediallylester, Maleinsäurediallylester werden unter dem Einfluß der äußeren Atmosphäre hochmolekulare, wasserlösliche, verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymere erhalten, die in hervorragender Weise zur Herstellung elektrisch leitfähiger Papierbeschichtungen geeignet sind. Es sind nur geringe Auftragsgewichte der Streichmasse notwendig, um elektrisch leitfähige Papiere herzustellen, die über weite Bereiche der relativen Luftfeuchte eine hinreichende Leitfähigkeit aufweisen. Die beschichteten, elektrisch leitfähigen Papiere weisen keine Klebrigkeit auf, so daß eine komplikationslose Weiterverarbeitung dieser Papiere möglich ist.

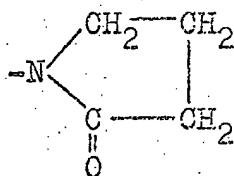
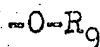
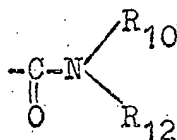
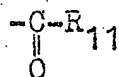
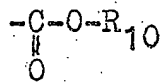
Als vernetzende Comonomere können auch andere höherfunktionelle Comonomere wie z. B. Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid, Triallylaminhydrochlorid, Tetraallylammoniumchlorid eingesetzt werden.

Als monofunktionelle Cokomponenten können Verbindungen der allgemeinen Formel II

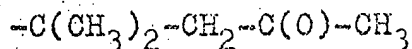


eingesetzt werden, in der R_7 Wasserstoff, Halogen, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkylradikale und R_8 Aryl-, Alkarylradikale und Radikale der folgenden Formel





wobei R_9 Alkyl oder Cycloalkyl, R_{10} Wasserstoff oder Alkyl, R_{11} Wasserstoff oder Methyl und Äthyl, R_{12} Wasserstoff oder



ist, bedeuten, wie z. B. Acrylamid, Acrylnitril, Diaceton-acrylsäureamid.

Nach dem Verfahren hergestellte Homopolymerisate des DMDAAC und Copolymerisate des DMDAAC mit den oben aufgeführten monofunktionellen Comonomeren eignen sich z. B. für den Einsatz als Flockungsmittel oder Antistatika.

Als Initiatoren der radikalischen Polymerisation der Verbindung I oder der Copolymerisation der Verbindung I mit monofunktionellen oder mehrfunktionellen Comonomeren II und III können solche Verbindungen eingesetzt werden, die bei Anregung freie Radikale bilden, wie z. B. wasserlösliche Peroxidisulfate, anorganische oder organische Peroxide, Azoverbindungen u. ä.. Als Starter für die Polymerisation kann man auch ein Redoxsystem verwenden, vor allem dann, wenn man bei relativ tiefen Temperaturen polymerisieren

will. Gebräuchliche Redoxsysteme sind z. B. Natriummetabisulfit-Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat-Eisen(II)- oder Kupfer(II)-salze, das System Peroxidisulfat-Ascorbinsäure, das System Peroxidisulfat-Lithiumbromid oder das System Permanganat-Oxalsäure. Dementsprechend werden nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wasserlösliche, hochmolekulare Polymerisate aus diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel I und lineare Copolymere aus den Verbindungen I und II und verzweigte und/oder anteilig vernetzte Copolymerisate aus den Verbindungen I und III hergestellt, indem man eine wäßrige Lösung der Monomeren herstellt, die etwa 10 bis 80 Gew.% Monomeres I und gegebenenfalls Comonomeres enthält, ein Chelatisierungsmittel in einer Menge von 100 ppm bis ca. $5 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Monomeres hinzufügt, die Temperatur der Monomerlösung auf etwa 20 °C bis 100 °C einstellt, den Initiator kontinuierlich in einer Menge von 10^{-3} bis 10^{-1} Mol je Mol Monomeres zusetzt und die Polymerisation isotherm oder adiabatisch ablaufen läßt.

Die Erfindung soll durch folgende Ausführungsbeispiele erläutert werden:

Beispiel 1

50 g einer 50gew.%igen Dimethyldiallylammoniumchloridlösung werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur mit 200 ppm Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat-2-hydrat (EDTA) und 200 mg Malonsäurediallylester versetzt und auf 95 °C temperiert. Dazu dosiert man 900 mg Ammoniumperoxidisulfat ($3,95 \cdot 10^{-3}$ Mol) gelöst in 10 ml Wasser kontinuierlich innerhalb 100 Minuten. Danach wird die Polymerlösung noch etwa 30 Minuten bei etwa 100 °C gehalten. Zur Isolierung des Polymeren kann die Polymerlösung mit Wasser verdünnt und das Polymere durch Eingießen der wäßrigen Lösung in einen Nichtlöser, wie z. B. Aceton, ausgefällt werden. Das in quantitativer Ausbeute anfallende Polymere hat

in 1 n Natriumchlorid bei 30 °C die gleiche Grenzviskosität wie ein Polymeres, das nach bisher üblicher Verfahrensweise durch Polymerisation unter Inertgasatmosphäre bei Anwendung etwas verminderter Mengen an Initiator und Chelatisierungsmittel (z. B. 764 mg Peroxidisulfat, 100 ppm EDTA) gewonnen wurde.

Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.

Beispiel 2

7,6 kg 50gew.%ige DMDAAC-Lösung (24,5 Mol) werden in einer geeigneten Polymerisationsapparatur mit 48,8 g Weinsäure (0,325 Mol) vorgelegt und auf 40 °C temperiert. Nachdem der Ansatz mit 95 g Natriummetabisulfit (0,5 Mol), 2,1 g Eisen(II)-ammoniumsulfat ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol) und 106 g Fumarsäurediallylester (0,8 Mol%) versetzt wurde, wird eine 1 molare Ammoniumperoxidisulfatlösung kontinuierlich unter Rühren über einen Zeitraum von 50 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 10 ml pro Minute zugepumpt.

Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.

Beispiel 3

In einer geeigneten Polymerisationsapparatur werden 7,6 kg ca. 50gew.%iger DMDAAC-Lösung und 100 ppm Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat-2-hydrat auf 45 °C temperiert. Nachdem zu der temperierten wäßrigen Monomerlösung 285 g Acrylamid (4 Mol), 105 g Natriummetabisulfit (0,55 Mol), 2,1 g Eisen(II)-ammoniumsulfat ($5 \cdot 10^{-3}$ Mol) versetzt wurde, wird eine 1 molare Ammoniumperoxidisulfatlösung über einen Zeitraum von 55 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 10 ml pro Minute zugepumpt. Nach beendeter Zugabe wird die Polymerlösung unter Rühren noch 30 Minuten bei 50 °C gehalten.

Die so erhaltene wäßrige Copolymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Polymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit etwas verminderter Initiatorkonzentration (0,29 Mol Metabisulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich in sehr guter Weise für den Einsatz als Flockungsmittel.

Beispiel 4

50 g einer 50gew.%igen DMDAAC-Lösung und 425 mg Diäthylenglykolbisallylcarbonat (1 Mol%) werden bei Umgebungstemperatur und unter Einfluß der äußeren Atmosphäre mit 0,80 g Ammoniumperoxidisulfat ($3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol) und 304,5 mg Lithiumbromid ($3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol) versetzt und 24 Stunden stehengelassen. Zur Isolierung des Polymeren kann die Polymerenlösung mit Wasser verdünnt und das Polymere durch Eingießen der wäßrigen Lösung in einen Nichtlöser, wie z. B. Aceton, ausgefällt werden. Das in quantitativer Ausbeute anfallende Polymere hat in 1 n Natriumchlorid bei 30 °C die gleiche Grenzviskosität wie ein Polymeres, das nach gleicher Verfahrensweise wie Beispiel 1 durch Polymerisation unter Inertgasatmosphäre bei Anwendung von Ammoniumperoxidisulfat als Initiator

gewonnen wurde.

Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.

Beispiel 5

50 g einer 50gew.%igen DMDAAC-Lösung und 680 mg Terephthalsäurediallylester (1,5 Mol%) werden entsprechend Beispiel 1 copolymerisiert. Die Isolierung des Copolymeren erfolgt ebenfalls wie im Beispiel 1 beschrieben. Für das in quantitativer Ausbeute anfallende, weiße, kaum hygroskopische Copolymere wurde in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität bestimmt, die ca. 100 % höher liegt als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen erhaltenen Homopolymeren des DMDAAC. Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.

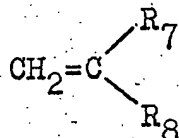
Beispiel 6

50 einer 50gew.%igen wäßrigen DMDAAC-Lösung werden in einer Polymerisationsapparatur entsprechend Beispiel 1 mit 470 mg Cyclohexyldicarbonsäurediallylester (1 Mol%) copolymerisiert. Für das durch Eingießen der wäßrigen Copolymerenlösung in Aceton in fast quantitativer Ausbeute

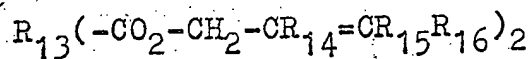
anfallende, weiße, kaum hygroskopische, wasserlösliche Copolymere wird in 1 n Natriumchlorid-Lösung bei 30 °C eine Grenzviskosität gemessen, die etwa 100 % höher liegt als die Grenzviskosität des unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz des Comonomeren erhaltenen Polymerisates des DMDAAC. Die so erhaltene Polymerlösung ist in ihren Eigenschaften vergleichbar mit Copolymerisaten, die durch Copolymerisation unter Inertgas mit verminderter Vernetzerkonzentration (0,4 Mol% Fumarsäurediallylester) und Initiatorkonzentration (0,29 Mol Disulfit, 0,29 Mol Peroxidisulfat) bei sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden, und eignet sich hervorragend für den Einsatz als Konduktivharz für elektrisch leitfähige Papiere.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen, wasserlöslichen Polyammoniumverbindungen durch Polymerisation von wasserlöslichen diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen oder durch Copolymerisation dieser Verbindungen mit monofunktionellen Comonomeren der allgemeinen Formel



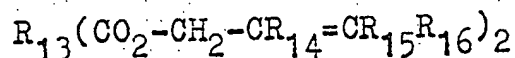
oder höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren in Gegenwart eines Initiators, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrigen Lösungen der diäthylenungesättigten Dialkylammoniumverbindungen, gegebenenfalls mit mindestens einem der monofunktionellen Comonomeren oder mit 0,01 bis 5 Mol%, bezogen auf die monomere Dialkylammoniumverbindung, mindestens einem höherfunktionellen, vernetzenden Comonomeren der allgemeinen Formel



mit einem Gesamtmonomergehalt von 10 bis 80 Gew.-% unter Zugabe eines Polymerisationsinitiators in Konzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-1} Mol pro Mol Monomeres, unter Zusatz eines Chelatisierungsmittels in Konzentrationen zwischen 100 ppm und $5 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Monomeres in Gegenwart von Luftsauerstoff, in wäßriger Lösung, bei Temperaturen zwischen 10°C und 115°C homopolymerisiert oder mit mono- oder höherfunktionellen Comonomeren copolymerisiert werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß höherfunktionelle, vernetzende Comonomere der allge-

meinen Formel



Verbindungen sind, in denen R_{13} ein divalentes Radikal $-(CH_2)_x-$ oder ein divalentes Radikal $-(CH=CH)_y-$ oder ein divalentes Radikal $-(O-CH_2-CH_2)_z-O-$ oder einen divalenten Arylenrest oder einen divalenten Cycloalkylenrest bedeutet, x , y , z ganze Zahlen sind mit x 0 bis 20, z 0 bis 5 und y 1 bis 4. R_{14} , R_{15} und R_{16} bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylreste mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Arylreste mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen wie Maleinsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Äthylen-glykolbisallylcarbonat.

3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerisationsinitiator eine Peroxidverbindung wie z. B. Ammoniumperoxidisulfat oder Alkaliperoxidisulfat verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymerisationsinitiator das Redoxsystem Ammoniumperoxidisulfat-Natriummetabisulfit, gegebenenfalls mit katalytischen Mengen eines Schwermetallsalzes oder Ammoniumperoxidisulfat-Lithiumbromid so angewendet wird, daß das Reduktionsmittel vorgelegt und das Oxidationsmittel zudosiert wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß dem System ein Chelatisierungsmittel wie Weinsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Natriumäthylendiamintetraacetat zugefügt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die erhaltenen Homo- oder Copolymerlösungen für den Einsatz als Flockungsmittel, Antistatika, Textilveredlungsmittel, Schlammkonditionierungsmittel, Koagulierungsmittel, Reibungsverminderungsmittel, elektrisch leitfähige Papierbeschichtungen verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.